

- [13] A. M. Mebel, D. G. Musaev, K. Nobuaki, K. Morokuma, *Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3259.
- [14] D. F. Gaines, J. L. Walsh, J. C. Calabrese, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 1242.
- [15] E. L. Andersen, K. J. Haller, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 4390.
- [16] T. P. Fehlner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 1525.
- [17] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1275.
- [18] Y. Kawano, H. Matsumoto, M. Shimoi, *Chem. Lett.* **1999**, eingereicht.
- [19] Kristallstrukturanalyse von **3**: $M_r = 680.29$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 8.4152(11)$, $b = 12.5332(16)$, $c = 13.8649(13)$ Å, $\beta = 90.929(13)^\circ$, $V = 1462.1(3)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.537$ g cm⁻³. Die Daten wurden mit Mo_{K α} -Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer bei 293 K aufgenommen. Die Struktur wurde mit dem SHELXTL-Programmpaket (G. M. Sheldrick, Siemens Industrial Automation Inc. Madison, WI, **1994**) gelöst und verfeinert. Die Verfeinerung der Gütefaktoren konvergierte zu $R1 = 0.0762$, $wR2 = 0.2084$ für 2140 beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$) und $R1 = 0.0895$, $wR2 = 0.2157$ für alle 2571 unabhängigen Reflexe einschließlich derer mit negativen Intensitäten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-112935“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: + (44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [20] D. M. P. Mingos, D. J. Wales, *Introduction to Cluster Chemistry*, Prentice Hall, New York, **1990**.
- [21] J.-T. Sheu, C.-C. Lin, I. Chao, C.-C. Wang, S.-M. Peng, *Chem. Commun.* **1996**, 315.
- [22] G. E. Herberich in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 1 (Hrsg.: E. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 197.
- [23] M. A. Curtis, E. J. Houser, M. Sabat, R. N. Grimes, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 102.
- [24] P. L. Arnold, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7630.
- [25] X. Wang, M. Sabat, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12227.
- [26] M. Stephan, J. H. Davis Jr., X. Meng, K. J. Chase, J. Hauss, U. Zenneck, H. Pritzkow, W. Siebert, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5214.
- [27] J. W. Merkert, J. H. Davis Jr., W. E. Geiger, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 9846.
- [28] O. J. Scherer, H. Swarowsky, G. Wolmershäuser, W. Kaim, S. Kohlmann, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1153.
- [29] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5479.
- [30] H. Suzuki, H. Omori, D.-H. Lee, Y. Yoshida, M. Fukushima, M. Tanaka, Y. Moro-oka, *Organometallics* **1994**, 13, 1129.

Ta₄BTe₈, Tantaltellurid-Clusterketten mit interstitiellen Boratomen**

Holger Kleinke, E. Wolfgang Finckh und Wolfgang Tremel*

Cluster des Typs $M_6X_{12}^{n+}$ und $M'_8X_8^{m+}$ mit Übergangsmetallen der Gruppe 5 und 6 sind wohl bekannt.^[1, 2] Für den etwas häufiger auftretenden M_6X_{12} -Typ existieren binäre und ternäre Niob- und Tantalverbindungen, welche $M_6X_{12}^{2+/3+}$ -Cluster mit verschiedenen Halogenid-Ionen enthalten.^[3, 4] Die elektronischen Spielregeln für die Stabilität dieser Clusterverbindungen werden im wesentlichen durch die (idealisierte) kubische Symmetrie und den Verknüpfungsmodus innerhalb der Cluster-Zentren vorgegeben: Das Stabilitätsmaximum der $M_6X_{12}^{n+}$ -Clusterphasen liegt bei 14 bis 16 Clusterelektronen.^[5] Typische Elektronenzahlen für M_6X_8 -Cluster bewegen sich zwischen 19 und 24 mit einer scharfen Obergrenze von 24.^[6] Nimmt man an, daß eine Gesamtelektronenzahl im Bereich dieser „magischen“ Elektronenzahlen für die Clusterstabilität erforderlich ist, so wird klar, daß der M_6X_8 -Typ für Chalcogenide der Gruppe 6 – wie bei den Chevrel-Phasen^[7] – bevorzugt ist, während der M_6X_{12} -Typ von Halogeniden der Gruppe 5, z. B. Ta₆Cl₁₅,^[8] bevorzugt wird.

Das Elektronendefizit analoger Cluster mit Metallen der Gruppen 3 und 4 kann durch den Einbau von Heteroatomen in den Cluster-Kern ausgeglichen werden, indem die Heteroatome ihre Elektronen an unbesetzte Clusterorbitale abgeben.^[9] Alternativ ist der Elektronenmangel durch Reduktion und nachfolgenden Einbau der Kationen in das resultierende Gitter zu beheben.^[10] Die präzise Kenntnis dieser elektronischen und strukturellen Grundregeln hat in den vergangenen Jahren zur Entdeckung einer enormen Vielzahl von Halogenid-Clustern der elektronenarmen Übergangsmetalle mit interstitiellen Atomen geführt.^[11]

Eine entsprechende Chemie zentrierter Chalcogenid-Cluster ist bisher nicht bekannt. McCarley^[12] sowie Simon und Köhler^[13] entwickelten eine systematische Chemie der „reduzierten“ Niobate und Molybdate wie NaMo₄O₆.^[14] Die Strukturen dieser Verbindungen basieren auf isolierten und kondensierten M_6O_{12} -Einheiten, deren Elektronenmangel durch Reduktion und den Einbau der Kationen in das Gitter kompensiert wird. Die Strukturen von Chalcogeniden (S, Se, Te) der elektronenarmen Übergangsmetalle basieren dagegen fast ausschließlich auf M_6O_8 -Clustereinheiten. Alternative Struktur motive sind Ketten einander durchdringender Ikosaeder^[15] oder flächenverknüpfter quadratisch-antiprismatische Einheiten;^[16] eine bemerkenswerte Ausnahme bildet Ta₂S₂C, dessen Struktur Schichten kantenverknüpfter, C-zentrierter Ta₆-Oktaeder enthält.^[17]

[*] Prof. Dr. W. Tremel, Dr. H. Kleinke, Dr. E. W. Finckh
Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität
Duesbergweg, D-55099 Mainz
Fax: (+49) 6131-39-3922
E-mail: tremel@indigotrem1.chemie.uni-mainz.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Wir bedanken uns bei Heraeus Quarzschmelze (Dr. Höfer) und H.C. Starck Co. (Dr. Peters) für die materielle Unterstützung.

Hier berichten wir über die Synthese, Struktur und Eigenschaften einer ungewöhnlichen zentrierten M_6X_{12} -Chalcogenid-Clusterverbindung. Aus der Strukturchemie ist bekannt, daß Größeneffekte und Radienverhältnisse die Struktur von Festkörpern in weitem Umfang bestimmen. In ähnlicher Weise bestimmt die Größe des Heteroelements die Struktur von Verbindungen im System M-A-Te (M = Nb, Ta; A = Element der Gruppe 13). Bei Versuchen, die Ga-Komponente (Kovalenzradius $r_{\text{kov}}(\text{Ga}) = 1.26 \text{ \AA}$) in der ternären Phase $\text{Ta}_{13}\text{Ga}_3\text{Te}_{24}$ ^[18] durch das isoelektronische, aber viel kleinere Gruppenhomologe Bor ($r_{\text{kov}} = 0.88 \text{ \AA}$) zu ersetzen, bildete sich die neuartige Clusterverbindung Ta_4BTe_8 , deren Struktur einen B-zentrierten Ta_6 -Cluster enthält.^[19]

Die Struktur von Ta_4BTe_8 ist in Abbildung 1 dargestellt.^[20] Ta_4BTe_8 kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pbam$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle, wobei

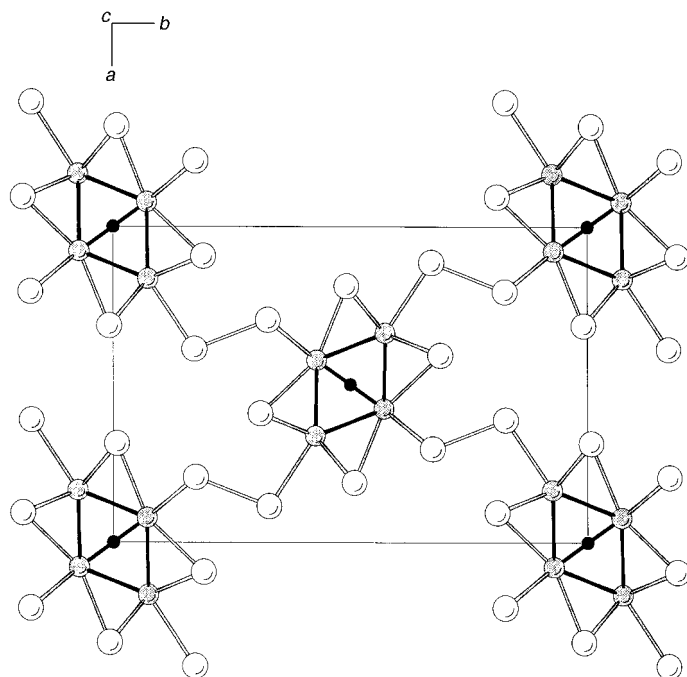


Abbildung 1. Ansicht der Ta_4BTe_8 -Struktur längs c (Te: weiße offene Kugeln, Ta: graue Kugeln, B: schwarze Kugeln).

sich alle Atome auf einer Spiegelebene senkrecht zu c mit $z = 0$ und $\frac{1}{2}$ befinden. Die Struktur enthält B-zentrierte $\text{Ta}_6\text{BTe}_{12}$ -Cluster, deren zweizählige Achse in Projektionsrichtung orientiert ist. Die Cluster sind über gemeinsame Ta-Ta-Kanten verknüpft. Als Ergebnis ergeben sich lineare Ketten zentrierter, kantenkondensierter Ta_6 -Oktaeder, deren Metallatome durch die Te-Atome über den freien Kanten koordiniert sind und deren Verknüpfungsmuster nach der Nomenklatur von Schäfer und von Schnering als $\infty[\text{Ta}_{1/2}\text{Ta}_{2/2}(\text{B})\text{Te}_{1/2}\text{Te}_{2/2}\text{Te}_{3/2}\text{Te}_{4/2}]$ beschrieben werden kann.^[2] Abbildung 2 zeigt in einer Seitenansicht einen Ausschnitt aus der eindimensional-unendlichen Clusterkette $(\text{Ta}_2)(\text{Ta}_{4/2})\text{B}(\text{Te}_2)_{4/2}(\text{Te})_4 \equiv \text{Ta}_4\text{BTe}_8$. Die vier kristallographisch unabhängigen Te-Atome in Abbildung 2 haben drei unterschiedliche Funktionen: Vier Te1- und Te2-Atome überbrücken die Ober- und Unterkanten des Clusters, zwei Te4-Atome überbrücken die Äquatorebene, und die Te3-

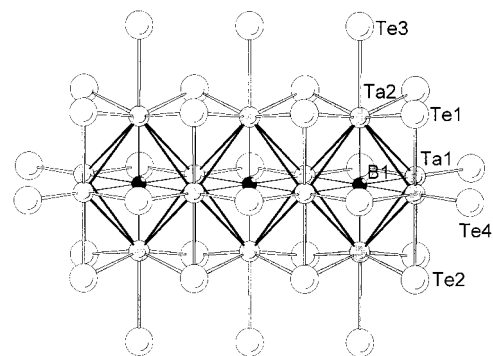


Abbildung 2. Ausschnitt aus der eindimensional-unendlichen Clusterkette in der Struktur von Ta_4BTe_8 mit Atombezeichnungen. Ausgewählte Abstände [\AA]: Ta1-B1 2.309(2), Ta2-B1 2.198(3), Ta1-Ta1 2.938(7), Ta1-Ta1 3.564(1), Ta1-Ta2 3.174(4), Ta1-Ta2 3.203(4), Ta2-Ta2 3.564(1), Te1-Ta1 2.803(6), Ta1-Te2 2.735(6), Ta1-Te4 2.848(5), Ta2-Te1 2.783(5), Ta2-Te2 2.752(5), Ta2-Te3 2.939(6), Te3-Te4 2.915(3).

Atome, die nicht zu benachbarten Clustern einer Kette gehören, bilden entsprechend dem Schema $\text{Ta}_4\text{B}(\text{Te}^i)_4(\text{Te}^{i-a})_2(\text{Te}^j_2)$ in Form von Ditellurid-Einheiten Verknüpfungspunkte zu parallelen, aber um 90° gedrehten Ketten ($d_{\text{Te-Te}} = 2.786(8) \text{ \AA}$). Die Struktur ist daher in hohem Maße anisotrop, und die Kristalle weisen eine faserartige Morphologie auf.

Eine Beschreibung der Struktur von Ta_4BTe_8 basiert auf der Hierarchie der Bindungswechselwirkungen. Die Ta-Atome werden pseudooktaedrisch von Te- und B-Atomen umgeben. Ta2, das sich in der apikalen Position des Ta_6 -Oktaeders befindet, ist von fünf, Ta1 in der Äquatorebene des Oktaeders von vier Te-Atomen koordiniert. Die oktaedrische Koordination von Ta2 wird durch eine, die Koordinationsumgebung von Ta1 durch zwei Ta-B-Bindungen ($d_{\text{Ta1-B}} = 2.309(2) \text{ \AA}$ ($2 \times$), $d_{\text{Ta2-B}} = 2.198(3) \text{ \AA}$) vervollständigt. Die Äquivalenz der beiden symmetrieunabhängigen Te-Atome wird anhand der Ta-Te-Bindungslängen sowie anhand der berechneten Ta-Te-Überlappungspopulationen (siehe unten) deutlich. Der mittlere Ta1-Te-Abstand beträgt 2.809 \AA , der Ta2-Te-Abstand 2.802 \AA in Übereinstimmung mit den Ta-Te-Abständen in verwandten Verbindungen.^[21]

Der Einbau interstitieller Atome in Metallcluster führt im allgemeinen zu einer Aufweitung der Metall-Metall-Bindungen. Der mittlere Ta-Ta-Abstand ist daher erheblich größer als typische Ta-Ta-Abstände von $2.9 - 3.0 \text{ \AA}$ in $[\text{M}_6\text{X}_{12}]^{n+}$ -Clustern von Tantalhalogeniden.^[2] Die Ta-Ta-Abstände des Ta_6 -Clusters reflektieren daher den Einbau des B-Heteroatoms. Die idealisierten oktaedrischen $\text{Ta}_6\text{BTe}_{12}$ -Cluster in den Ketten sind in charakteristischer Weise verzerrt. Die Ta-Ta-Abstände an den gemeinsamen Kanten ($d_{\text{Ta1-Ta1}} = 2.938(7) \text{ \AA}$) zweier benachbarter Ta_6 -Oktaeder ähneln den Ta-Ta-Abständen in Ta-Metall ($d_{\text{Ta-Ta}} = 2.92 \text{ \AA}$). Die van-der-Waals-Abstoßung zwischen den Te-Atomen in Richtung der Clusterketten ($d_{\text{Te-Te}} = 3.564(3) \text{ \AA}$) führt dagegen zu einer starken Aufweitung der Ta_6 -Oktaeder entlang der Kettenrichtung c , während der mittlere Ta-Ta-Abstand zwischen apikalen und äquatorialen Positionen der Oktaeder 3.189 \AA beträgt. Darüber hinaus wird die Verzerrung der Ta_6 -Cluster am Auftreten zweier Ta-B-Wechselwirkungen deutlich. Die Ta-B-Abstände in Ta_4BTe_8 entsprechen den mittleren M-B-Abständen in B-zentrierten Zr_6 -Clustern (z. B. $d_{\text{Zr-B}} = 2.304 \text{ \AA}$

in $\text{K}_2\text{Zr}_6\text{BCl}_{15}$),^[22] sind aber beträchtlich kürzer als typische Ta-B-Abstände in binären Boriden (z. B. 2.45 Å in Ta_2B).^[23] Viele Struktureigenschaften der $[\text{Ta}_6\text{BTe}_{12}]$ -Baugruppen stimmen daher mit denen verwandter Halogenid-Cluster der Seltenerdmetalle überein. Bemerkenswert ist weiterhin, daß Verbindungen mit zentrierten Chalcogenidclustern, ausgesprochen selten sind. Hier sind $\text{Ta}_2\text{S}_2\text{C}$,^[17] $\text{M}_{4+x}\text{ATe}_4$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}; \text{A} = \text{Ga}, \text{Si}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Co}$)^[16] und $\text{Nb}_4\text{Te}_9\text{OI}_4$ ^[24] die bisher einzigen bekannten Beispiele.

Die Strukturen von $\text{Sc}_4\text{Cl}_6\text{Z}$ ($\text{Z} = \text{B}, \text{N}$)^[25] und NaMo_4O_6 ^[14] enthalten Ketten mit verwandtem Aufbau. Der grundsätzliche Unterschied der Strukturen besteht darin, daß die Clusterketten in den Strukturen von $\text{Sc}_4\text{Cl}_6\text{Z}$ und NaMo_4O_6 durch isolierte Chlor- und Sauerstoffatome (anstelle von Te_2^{2-} -Gruppen im Fall von Ta_4BTe_8) verknüpft sind und Na^+ -Ionen zwischen jeweils vier Ketten in NaMo_4O_6 eingebaut sind.

Es ist schwierig, die elektronische Struktur von Ta_4BTe_8 auf der Basis einfacher Wertigkeitsstufen zu beschreiben. Die formale Zuordnung von Oxidationszahlen führt zur Formulierung $[(\text{Ta}^{2.25+})_4(\text{B}^{3+})(\text{Te}^{2-})_4(\text{Te}_2^{2-})_2]$. Nach einer theoretischen Analyse der elektronischen Struktur von NaMo_4O_6 ist die optimale Zahl von M-M-Bindungselektronen 13^[14b] (verglichen mit 11 für Ta_4BTe_8). Auch eine Abschätzung der Bindungsordnungen mit Hilfe der Pauling-Beziehung^[26] ergibt keine eindeutigen Resultate. Wir haben daher Bandstrukturberechnungen auf Extended-Hückel-Niveau^[27] durchgeführt, um zu einem besseren Verständnis der elektronischen Struktur zu gelangen. Die berechnete Zustandsdichte (Abbildung 3) liegt im Bereich eines lokalen Maximums. Die Projektionen der Ta- und B-Beiträge in Abbildung 3 zeigen, daß die Zustände unterhalb von -15 eV hauptsächlich Te-zentriert sind, während die Zustände im Energiebereich zwischen -15 und -11.5 eV Ta-5d- und Te-5p-Charakter mit geringen B-2p-Anteilen aufweisen. Ein Anzeichen für die im hohem Maße kovalenten Wechselwirkungen ist das starke Mischen Ta- und Te-zentrierter Zustände in diesem Energiebereich. Die Populationsanalyse^[6] (Abbildung 3) zeigt, daß in Ta_4BTe_8 alle Ta-B- und Ta-Ta-bindenden Zustände besetzt sind, während die nichtbindenden Ta-Te- und Te-Te-Zustände gerade aufgefüllt werden. Diese Resultate sind in Einklang mit der Vorstellung, daß als

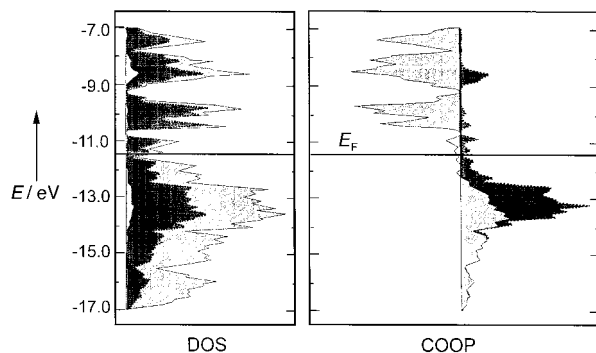


Abbildung 3. Links: Berechnete Zustandsdichte (DOS) für Ta_4BTe_8 (hellgrau: Gesamtdichte, dunkelgrau: Ta-Anteil, weiß: B-Anteil); rechts: Kurven der Überlappungspopulationen (COOP; hellgrau: Ta-Ta, dunkelgrau: Ta-B). Das Fermi-Niveau E_F ist mit einem horizontalen Balken gekennzeichnet.

Folge der abstoßenden Te-Te-Wechselwirkungen in Kettenrichtung ein Teil der „Te-Anion“-Zustände über das Fermi-Niveau angehoben wird; daher ist das Elektronendefizit erheblich geringer als der direkte Vergleich der Clusterelektronenzahlen von Ta_4BTe_8 und dem strukturverwandten Oxid NaMo_4O_6 erwarten ließe. Die Ergebnisse temperaturabhängiger Leitfähigkeitsuntersuchungen belegen in Übereinstimmung mit den theoretischen Resultaten die metallischen Eigenschaften der Titelverbindung.

Vierpunktmessungen an Einkristallen in Richtung der Nadelachse c ergaben, daß Ta_4BTe_8 im Bereich von 4 bis 295 K metallisches Verhalten mit einer Raumtemperaturleitfähigkeit von $2 \text{ m}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ aufweist (Abbildung 4). Anzeichen für einen Metall-Halbleiter-Übergang wurden nicht beobachtet. Die elektrische Leitfähigkeit ist charakteristisch für eine Verbindung mit einem partiell besetzten Band im Bereich des Fermi-Niveaus.

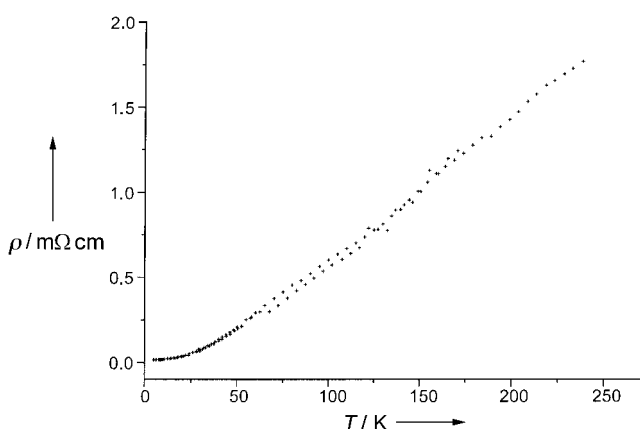


Abbildung 4. Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstands für einen einzelnen Ta_4BTe_8 -Kristall (gemessen entlang der Nadelachse c).

Ta_4BTe_8 ist in konzeptioneller Hinsicht ein Bindeglied zwischen kondensierten, nichtzentrierten Clustern, wie sie bei den „reduzierten“ Oxoniobaten und -molybdaten auftreten, und zentrierten Halogenid-Clustern der Seltenen Erden und des Zirkoniums. Bei Verbindungen der ersten Gruppe verhindern Matrixeffekte,^[21] d. h. die Größe der Metalloxydcluster, daß interstitielle Atome in den Cluster eingebaut werden; das Elektronendefizit des Clusters kann daher nur durch Reduktion und Einbau der Gegenionen in das Gitter ausgeglichen werden. Bei Clusterhalogeniden von Metallen der Gruppen 3 und 4 läßt sich dagegen die Gesamtelektronenzahl des Clusters in unterschiedlichster Weise durch den Einbau interstitieller Atome und zusätzlicher Gegenionen anpassen. Im Fall des Telluridclusters – formal isoelektronisch zu Oxoniobaten – verhindern dagegen Matrixeffekte nicht den Ausgleich des Elektronendefizits durch den Einbau von Heteroatomen. Der Einschluß von Bor in Ta_4BTe_8 kann durch thermodynamische (konkurrierende Bortelluride sind instabil), strukturelle (Clustergröße optimal für den Einbau von Bor) oder elektronische Faktoren (Elektronenzahl) bedingt sein.

Eingegangen am 6. März,

veränderte Fassung am 15. Dezember 1998 [Z 11561]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2054–2057

Stichwörter: Bor • Clusterverbindungen • Tantal • Tellur

- [1] A. F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*, 5. Aufl., Clarendon, Oxford, **1984**, S. 432.
- [2] H. Schäfer, H.-G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1964**, *20*, 833–849.
- [3] F. Rogel, J. Zhang, M. W. Payne, J. D. Corbett, *Adv. Chem. Ser.* **1990**, *226*, 369–389.
- [4] A. Simon, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 23–44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 1–22.
- [5] F. A. Cotton, T. E. Haas, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 10–17.
- [6] T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 1150–1162.
- [7] R. Chevrel, M. Sergent, J. Prigent, *J. Solid State Chem.* **1971**, *3*, 515–519.
- [8] D. Bauer, H.-G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *361*, 259–276.
- [9] a) A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1985**, *57*, 2–23; b) A. Simon, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 164–188; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 159–185.
- [10] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *Acc. Chem. Res.* **1989**, *22*, 256–262.
- [11] A. Simon in *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**, S. 373–458.
- [12] R. E. McCarley, *Polyhedron* **1986**, *5*, 51–61.
- [13] J. Köhler, G. Svensson, A. Simon, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1463–1483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1437–1456.
- [14] a) C. C. Torardi, R. C. McCarley, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3963–3964; b) T. Hughbanks, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3528–3537.
- [15] a) H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1729–1736; b) H. F. Franzen, J. G. Smeggil, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1969**, *25*, 1736–1741; c) B. Harbrecht, *J. Less-Common Met.* **1988**, *138*, 225–234.
- [16] M. E. Badding, F. J. Di Salvo, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3952–3954; b) K. Ahn, T. Hughbanks, K. D. D. Rathnayaka, D. G. Naugle, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 418–423; b) J. Neuhausen, E. W. Finckh, W. Tremel, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1621–1624; d) H. Kleinke, E. W. Finckh, W. Tremel, *Eur. J. Inorg. Chem.*, eingereicht.
- [17] O. Beckmann, H. Boller, H. Nowotny, *Monath. Chem.* **1970**, *101*, 945–955.
- [18] H. Kleinke, E. W. Finckh, W. Tremel, *Chem. Mater.*, eingereicht.
- [19] Ta₄BTe₈ wurde ausgehend von einer Mischung (500 mg) der Elemente im molaren Verhältnis 1:1:2 in einer evakuierten Quarzglasampulle synthetisiert. I₂ (10 mg) wurde als Transportmittel hinzugefügt. Die Probe wurde in einem Rohröfen mit 1 °C min⁻¹ auf 1050 °C erhitzt und ca. 14 h bei dieser Temperatur gehalten; danach wurde der Ofen abgeschaltet; nachdem der Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde die Probe gemörsert und einer zweiten Temperaturbehandlung (1000 °C) unterworfen. Nach 10 d wurde der Ofen ausgeschaltet und die Probe so auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Ampulle enthielt lange Engelshaar-artige Kristalle mit metallischem Glanz. Eine EDAX-Analyse (EDAX = energy dispersive x-ray detector) mehrerer Kristalle deutete auf das Vorliegen von Tantal und Tellur im Verhältnis 1:2. Nach Abschluß der Strukturverfeinerungen von Ta₄BTe₈ wurde der Boranteil per Induction-coupled-plasma-Massenspektrometrie bestimmt. Die Auswahl von Kristallen für die röntgenographischen Untersuchungen war schwierig, nur wenige Kristalle waren von ausreichender Größe und Qualität für Einkristalluntersuchungen, sie waren lang (>2 mm) und extrem dünn (<0.01 mm). Nach Abschluß der Strukturbestimmung konnte eine phasenreine Pulverprobe von Ta₄BTe₈ erhalten werden, indem man eine stöchiometrische Mischung aus Ta, B und Te bei 1050 °C in einem evakuierten Quarzgefäß 10 d erhitzte. Das Pulverdiagramm dieser Probe entsprach dem berechneten Diagramm von Ta₄BTe₈.
- [20] Die Daten wurden mit monochromatisierter MoK_α-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) und variablen Scan-Geschwindigkeiten von 1.9–19.3° min⁻¹ auf einem Syntex-P2₁-Vierkreisdiffraktometer gesammelt. Kristallgröße 0.05 × 0.03 × 0.18 mm³; θ -2 θ -Scan, $2\theta_{\text{max}} = 54^\circ$, 1719 Reflexe, empirische Absorptionskorrektur (ψ -Scan), Strukturlösung und -verfeinerung mit dem SHELXTL-Programmsystem, 850 unabhängige Reflexe, davon 419 mit $F > 6\sigma(F_o)$, $R(F_o)/R_w(F_o) = 0.081/0.067$. Das B-Atom wurde nach der Verfeinerung des Ta₄Te₈-Teils der Struktur als Hauptpeak der abschließenden Differenz-Fourier-Syn-

these lokalisiert. Bei den folgenden Verfeinerungen wurde der Koeffizient des isotropen Temperaturfaktors U des B-Atoms auf 0.01 fixiert und der Besetzungsfaktor verfeinert. Aus diesen Verfeinerungen ergab sich eine vollständige Besetzung der B-Lage. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-410843 angefordert werden.

- [21] T. Saito in *Early Transition Metal Clusters with p-Donor Ligands* (Hrsg.: M. H. Chisholm), VCH, Weinheim, **1995**, S. 27–164.
- [22] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1132–1139.
- [23] E. E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkelin, *J. Less-Common Met.* **1972**, *27*, 169–175.
- [24] W. Tremel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 709–710.
- [25] S. J. Hwu, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1986**, *64*, 331–346.
- [26] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, New York, **1967**, S. 150.
- [27] M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6093–6098; b) M.-H. Whangbo, R. Hoffmann, R.-B. Woddward, *Proc. R. Soc. London A* **1979**, *366*, 23–46. Ta- und Te-Parameter: W. Tremel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 230–233; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *29*, 217–220.

Ein neues Platin-Krebsmedikament bildet hochstereoselektiv ein Addukt mit Duplex-DNA**

Yu Chen, John A. Parkinson, Zijian Guo, Tom Brown und Peter J. Sadler*

Große Aufmerksamkeit gilt zur Zeit dem Design neuer Generationen von Platinkomplexen, die als Krebsmedikamente die Resistenz gegen Cisplatin umgehen. Diese Resistenz beinhaltet häufig die Erkennung von Platin-DNA-Addukten durch Proteine und Enzyme von Excision-Repair-Systemen in Zellen.^[1] Das Verständnis der Art und Weise, wie der Ligand die Natur platininduzierter DNA-Läsionen beeinflusst, ist daher von größter Wichtigkeit. Ein Komplex, der eine große Aktivität gegen Cisplatin-resistente Zelllinien aufweist, ist der 2-Picolin-Komplex (2-Picolin (2-Pic) =

[*] Prof. Dr. P. J. Sadler, Y. Chen, Dr. J. A. Parkinson, Dr. Z. Guo
Department of Chemistry, University of Edinburgh
West Mains Road, Edinburgh EH9 3JJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 131-650-6452
E-mail: P.J.Sadler@ed.ac.uk

Prof. Dr. T. Brown
Department of Chemistry, University of Southampton
Southampton SO17 1BJ (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde vom Biotechnology and Biological Sciences Research Council, vom Engineering and Physical Sciences Research Council (Biomolecular Sciences Programme) und im Rahmen des COST-Programms der EU gefördert. Wir danken dem Committee of Vice-Chancellors and Principals of the Universities of the United Kingdom für einen Overseas Research Student Award und der University of Edinburgh für ein Forschungsstipendium für Y. Chen. Dem Wellcome Trust danken wir für die Bereitstellung von Mitteln für die Molecular-modeling-Rechnungen und Johnson Matthey plc für das benötigte Platin.